

Requested Patent: DE3732115A1

Title:

CHOLESTERIC LIQUID-CRYSTAL COMPOSITIONS HAVING AN INVERSE ANGLE  
DEPENDENCE OF THE REFLECTION COLOURS ;

Abstracted Patent: DE3732115 ;

Publication Date: 1989-04-06 ;

Inventor(s):

EBERLE HANS-JUERGEN DIPL CHEM (DE); CSELICH FRANZ (DE); KREUZER  
FRANZ-HEINRICH DIPL CH (DE); MILLER ALFRED DIPL PHYS DR (DE) ;

Applicant(s): CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND (DE) ;

Application Number: DE19873732115 19870924 ;

Priority Number(s): DE19873732115 19870924 ;

IPC Classification: C09K19/36; C09K19/60 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:

The invention relates to cholesteric liquid-crystal compositions whose reflection colours are shifted to longer wavelengths with increasing observation angle relative to the vertical viewing direction, which can be prepared by treating cholesteric liquid crystals with dyes whose colour locations (sites) are in the segment of the real colour surface according to standard colour tables which is not passed through by the set of straight lines emanating from the achromatic point, pass through the colour locations of the liquid crystal employed, measured at the observation angles for which the above relationship is to apply (angle range) and end on the curve enveloping the colour locations of the real colours, in such an amount that the colour locations of the liquid-crystal composition prepared in this way and measured within the above-defined angle range, are also within the above-defined segment.

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3732115 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C09K 19/36**  
C 09 K 19/60  
// G02F 1/13

②1 Aktenzeichen: P 37 32 115.3  
②2 Anmeldetag: 24. 9. 87  
④3 Offenlegungstag: 6. 4. 89

DE 3732115 A1

⑦1 Anmelder:

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,  
8000 München, DE

⑦2 Erfinder:

Eberle, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 8000  
München, DE; Miller, Alfred, Dipl.-Phys. Dr., 8033  
Martinsried, DE; Csellich, Franz, 8000 München, DE;  
Kreuzer, Franz-Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 8033  
Martinsried, DE

⑤4 Cholesterische Flüssigkristallzusammensetzungen mit inverser Winkelabhängigkeit der Reflexionsfarben

Die Erfindung betrifft cholesterische Flüssigkristallzusammensetzungen, deren Reflexionsfarben mit gegenüber der senkrechten Blickrichtung zunehmendem Beobachtungswinkel nach längeren Wellenlängen verschoben wird, herstellbar dadurch, daß cholesterische Flüssigkristalle mit Farbstoffen versetzt werden, deren Farbörter in demjenigen Segment der Fläche der reellen Farben gemäß Normfarbtafel liegen, das nicht von der Schar von Geraden durchstrichen wird, welche vom Unbuntpunkt ausgehen, durch die Farbörter des eingesetzten Flüssigkristalls, gemessen bei den Beobachtungswinkeln, für die die oben genannte Beziehung gelten soll (Winkelbereich), hindurchgehen und auf der die Farbörter der reellen Farben umhüllenden Kurve enden, und zwar in solcher Menge, daß auch die Farbörter der so hergestellten Flüssigkristallzusammensetzung, gemessen innerhalb des oben definierten Winkelbereichs, innerhalb des oben definierten Segments liegen.

DE 3732115 A1

1. Verfahren zur Herstellung von cholesterischen Flüssigkristallzusammensetzungen, deren Reflexionsfarbe mit gegenüber der senkrechten Blickrichtung zunehmendem Beobachtungswinkel nach längeren Wellenlängen verschoben werden, dadurch gekennzeichnet, daß cholesterische Flüssigkristalle mit Farbstoffen versetzt werden, deren Farbörter in demjenigen Segment der Fläche der reellen Farben gemäß Normfarbtafel liegen, das nicht von der Schar von Geraden durchstrichen wird, welche vom Unbuntpunkt ausgehen, durch die Farbörter des eingesetzten Flüssigkristalls, gemessen bei den Beobachtungswinkeln, für die die oben genannte Beziehung gelten soll (Winkelbereich), hindurchgehen und auf der die Farbörter der reellen Farben umhüllenden Kurve enden, und zwar in solcher Menge, daß auch die Farbörter der so hergestellten Flüssigkristallzusammensetzung, gemessen innerhalb des oben definierten Winkelbereichs, innerhalb des oben definierten Segments liegen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die cholesterischen Flüssigkristalle mit einer solchen Menge an Farbstoff versetzt werden, daß zusätzlich die Beziehung gilt, daß der Unbuntpunkt innerhalb derjenigen Teilfläche der Fläche der Farbörter aller reellen Farben liegt, welche durch zwei Geraden begrenzt ist, wobei die eine durch die Farbörter des eingesetzten Flüssigkristalls gemessen bei maximalem und minimalem Beobachtungswinkel des Winkelbereichs und die andere durch die entsprechenden Farbörter der mit Farbstoff versetzten Flüssigkristallzusammensetzung geht, wobei der so definierten Fläche (I) die durch die obige Definition in Fläche (I) enthaltene Fläche (II) abgerechnet und die in Fläche (I) nicht enthaltene Fläche (III) zugerechnet wird und die Flächen (II) und (III) durch die jeweiligen Kurvenzüge der Farbörter des eingesetzten Flüssigkristalls und des mit Farbstoff versetzten Flüssigkristallgemischs, gemessen innerhalb des Winkelbereichs, und die Geraden vom jeweiligen Anfangspunkt bis zum entsprechenden Endpunkt der Kurvenzüge, umschlossen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den cholesterischen Flüssigkristallen zu vereinigenden Farbstoffe Pigmente sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den cholesterischen Flüssigkeitskristallen zu vereinigenden Farbstoffe im cholesterischen Flüssigkristall löslich sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den cholesterischen Flüssigkristallen zu vereinigenden Farbstoffe farbige Folien sind, und diese Folien mit den genannten Flüssigkristallen beschichtet werden.

6. Cholesterische Flüssigkristallzusammensetzungen, deren Reflexionsfarben mit gegenüber der senkrechten Blickrichtung zunehmendem Beobachtungswinkel nach längeren Wellenlängen verschoben werden, herstellbar durch die Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5.

Ebene Flächen cholesterischer Flüssigkristalle zeigen mit gegenüber der senkrechten Blickrichtung zunehmendem Beobachtungswinkel eine Verschiebung der Farbe des reflektierten Lichts zu kürzeren Wellenlängen.

D. Makov (Color research and application, Vol II, No. 3, 205—208 (1968)) beschreibt die Änderung der Reflexionsfarbe von cholesterischen Flüssigkristallen durch Unterlegen eines farbigen Untergrundes. Eine Inversion der Winkelabhängigkeit der Reflexionsfarben erzielt er damit nicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, cholesterische Flüssigkristallzusammensetzungen bereitzustellen, die mit gegenüber der senkrechten Blickrichtung zunehmendem Beobachtungswinkel eine Verschiebung ihrer Reflexionsfarben nach längeren Wellenlängen erfahren. Solche cholesterischen Flüssigkristallzusammensetzungen können u. a. in der Werbegraphik und der bildenden Kunst eingesetzt werden.

Die vorstehend genannte Aufgabe wird durch die vorliegende Erfindung dadurch gelöst, daß cholesterische Flüssigkristalle mit Farbstoffen versetzt werden, deren Farbörter in demjenigen Segment der Fläche der reellen Farben gemäß Normfarbtafel liegen, das nicht von der Schar von Geraden durchstrichen wird, welche vom Unbuntpunkt ausgehen, durch die Farbörter des eingesetzten Flüssigkristalls, gemessen bei den Beobachtungswinkeln, für die die oben genannte Beziehung gelten soll (Winkelbereich), hindurchgehen und auf der die Farbörter der reellen Farben umhüllenden Kurve enden, und zwar in solcher Menge, daß auch die Farbörter der so hergestellten Flüssigkristallzusammensetzung, gemessen innerhalb des oben definierten Winkelbereichs, innerhalb des oben definierten Segments liegen.

Vorzugsweise werden die cholesterischen Flüssigkristalle mit einer solchen Menge an Farbstoff versetzt, daß zusätzlich die Beziehung gilt, daß der Unbuntpunkt innerhalb derjenigen Teilfläche der Fläche der Farbörter aller reellen Farben liegt, welche durch zwei Geraden begrenzt ist, wobei die eine durch die Farbörter des eingesetzten Flüssigkristalls gemessen bei maximalem und minimalem Beobachtungswinkel des Winkelbereichs und die andere durch die entsprechenden Farbörter der mit Farbstoff versetzten Flüssigkristallzusammensetzung geht, wobei der so definierten Fläche (I) die durch die obige Definition in Fläche (I) enthaltene Fläche (II) abgerechnet und die in Fläche (I) nicht enthaltene Fläche (III) zugerechnet wird und die Flächen (II) und (III) durch die jeweiligen Kurvenzüge der Farbörter des eingesetzten Flüssigkristalls und des mit Farbstoff versetzten Flüssigkristallgemischs, gemessen innerhalb des Winkelbereichs, und die Geraden vom jeweiligen Anfangspunkt bis zum entsprechenden Endpunkt der Kurvenzüge, umschlossen werden.

Die oben verwendeten Begriffe wie Farbort und Unbuntpunkt sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Farbmetrik bekannt und z. B. in DIN 5033 (DIN = Deutsche Industrie-Norm) ausführlich beschrieben.

Demgemäß wird der Farbort durch die Normfarbwertanteile  $x$  und  $y$  definiert, die sich aus den Normfarbwerten  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  durch die Gleichungen

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

bestimmen lassen. Die Normfarbwerte sind stets positiv. Der Farbart, für den  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  gleiche Werte annehmen, heißt Weißpunkt oder Mittelpunktsfarbart. Die Farbtörter aller reellen Farben sind darstellbar als Punkte innerhalb einer geschlossenen Fläche der Normfarbtafel, deren cartesische Koordinaten die Normfarbwerte  $x$  und  $y$  bilden. Der Weißpunkt befindet sich in der Normfarbtafel bei  $x=y=0,33$  und wird mit "E" bezeichnet. Bei der Farbbewertung von Körperfarben gilt die Farbart des beleuchtenden Lichtes als unbunt. Bei Körperfarben liegt der Unbuntpunkt  $C$  (Farbart der vollkommen mattweißen Flächen mit dem Reflexionsgrad 1,00 bei allen Wellenlängen) also nicht im Mittelpunkt, sondern bei der Farbart des beleuchtenden Lichtes. Alle Farbtörter gleichen Farbtöns von farbigen Körpern liegen auf einer Linie zwischen dem Unbuntpunkt und einem Punkt der die reellen Farbtörter begrenzenden Hüllkurve. Sofern der letztgenannte Endpunkt dieser Linie auf dem parabelähnlichen Teil der Hüllkurve liegt, so entspricht jedem Farbart, der auf dieser Linie liegt, eine farbtongleiche Wellenlänge, deren Wert (in Nanometer) an der Hüllkurve angegeben ist. Läge jedoch der Endpunkt auf dem linearen Teil der genannten Hüllkurve (Purpurgerade), so existiert keine farbtongleiche Wellenlänge. In diesem Falle wird zumeist die kompensative Wellenlänge angegeben, d. h. die farbtongleiche Wellenlänge der Farbtörter, die auf der Verlängerung der genannten Linie über den Unbuntpunkt hinaus liegen.

Als Ausgangsstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzungen können grundsätzlich alle cholesterischen Flüssigkristalle dienen. Es kann eine Art von cholesterischem Flüssigkristall, es kann aber auch ein Gemisch aus mindestens zwei dieser Flüssigkristalle eingesetzt werden; es kann ein Farbstoff, es können auch Gemische aus mindestens zwei Farbstoffen eingesetzt werden. Die Farbe des mit dem Flüssigkristall zu vereinigenden Farbstoffs muß aber zumindest teilweise kompensativ zur Reflexionsfarbe des eingesetzten Flüssigkristalls oder Flüssigkristallgemisches sein.

Vorzugsweise ist der Farbart des Farbstoffs bzw. des Farbstoffgemisches vom Beobachtungswinkel unabhängig. Als eingesetzter Flüssigkristall bzw. als eingesetztes Flüssigkristallgemisch sind hier jeweils die noch nicht mit Farbstoff versetzten Flüssigkristall(gemische) zu verstehen.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Farbstoff ist in einer bevorzugten Ausführungsform ein Pigment. Der im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Farbstoff ist in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform im eingesetzten Flüssigkristall(gemisch) löslich. Vorzugsweise wird kein Gemisch von mehreren cholesterischen Flüssigkristallen sondern ein einzelner reiner cholesterischer Flüssigkristall im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine farbige Folie mit cholesterischem Flüssigkristall beschichtet, wobei für die Farbe und Farbtiefe die oben für den Farbart und die Menge an Farbstoff angegebene Beziehung gelten muß.

Der durch die erfindungsgemäßen Flüssigkristallzusammensetzungen erzielte Effekt, nämlich die bereits geschilderte gegenüber dem reinen Flüssigkristall inverse Winkelabhängigkeit ihrer Reflexionsfarben, läßt sich am deutlichsten beobachten, wenn die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf eine stark reflektierende

Oberfläche (beispielsweise eine weiße oder hellgraue) aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen cholesterischen Flüssigkristallzusammensetzungen können auf jede Art verarbeitet und verwendet werden, auf die auch bisher cholesterische Flüssigkristalle verarbeitet und verwendet wurden. Sie können beispielsweise gemäß EP-A 60 335 auf Folien aufgebracht werden und im graphischen Gewerbe und der bildenden Kunst eingesetzt werden. Auf transparente Folien aufgebracht, erhält man farbige Filter.

Für die folgenden Beispiele wurde die in Fig. 1 angegebene Meßanordnung benutzt, wobei 1 eine Lampe ist, welche im Winkel  $\alpha$  von  $45^\circ$  relativ zum Lot auf die Flüssigkristalloberfläche 2 strahlt. Im Winkel  $\beta$  zur senkrechten Blickrichtung, dem Beobachtungswinkel, ist eine Photozelle 4 angebracht, vor der Farbfilter 3 montiert sind. Die Auswertung der Messungen erfolgte gemäß DIN 5033.

In den folgenden Beispielen bedeuten

$\beta$  den Beobachtungswinkel (siehe Fig. 1);

$\lambda_f$  die farbtongebende Wellenlänge, oder, falls der Wert mit "\*" gekennzeichnet ist, die kompensative Wellenlänge;

$x, y$  die Normfarbwerteanteile,

$Y$  den Normfarbwert  $Y$ .

#### Beispiel 1

Eine rote cholesterische flüssigkristalline Substanz gemäß EP-A 60 335 wurde auf schwarzes Papier aufgetragen. Die folgende Tab. 1 zeigt die bei verschiedenen Beobachtungswinkeln ermittelten Werte.

Tab. 1

$\beta [^\circ]$	$\lambda_f [\text{nm}]$	$x$	$y$	$Y$
-20	595	0,47	0,36	1,5
0	592	0,49	0,38	3,8
10	589	0,51	0,41	7,9
20	583	0,50	0,44	18,2
30	578	0,45	0,44	51,1
60	562	0,36	0,51	87,7
70	558	0,34	0,52	49,0

Die gleiche flüssigkristalline Substanz wurde mit 3 Gew.-% eines blauen Pigments (Handelsname "Sicoplast blau", BASF AG, Verk.-Nr. 2219,  $x = 0,16$ ;  $y = 0,12$ ) versetzt.

Die entsprechend ermittelten Werte sind in Tab. 2 zusammengefaßt. (Schichtdicke ca.  $10^{-5}$  m auf weißem Papier).

5  
Tab. 2

$\beta[^\circ]$	$\lambda[\text{nm}]$	$x$	$y$	$Y$
-20	476	0,25	0,24	44,1
-10	477	0,25	0,25	45,1
20	478	0,26	0,26	53,4
30	479	0,27	0,27	62,4
60	482	0,26	0,28	57,9
70	484	0,25	0,28	38,7

6  
Tab. 5

$\beta[^\circ]$	$\lambda[\text{nm}]$	$x$	$y$	$Y$
-20	574	0,45	0,49	46,8
-10	574	0,44	0,48	46,8
0	574	0,43	0,47	48,5
10	573	0,41	0,45	52,7
20	570	0,37	0,41	59,4
30	563	0,32	0,35	70,4
60	460	0,27	0,25	65,1

Die entsprechenden Farborte der Normfarbtabelle sind in Fig. 2 eingezeichnet, wobei die gestrichelte Linie die Farborte der Ausgangssubstanz, die durchgezogene Linie die der erfindungsgemäß pigmentierten verbindet.

Die Ergebnisse sind auf der Normfarbtabelle in Fig. 4 dargestellt.

## Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß statt des roten ein grüner Flüssigkristall eingesetzt wurde und statt des blauen Pigments 3 Gew.-% eines roten Pigments (Handelsname "Sicoflush P", BASF AG, Verk.-Nr. 4120,  $x = 0,46$ ;  $y = 0,32$ ). Tab. 3 zeigt die Werte für den reinen Flüssigkristall auf schwarzem Papier, Tab. 4 diejenigen für den pigmentierten Flüssigkristall auf weißem Papier (Schichtdicke ca.  $10^{-5}$  m).

Fig. 3 zeigt die entsprechenden Farborte in der Normfarbtabelle.

Tab. 3

$\beta[^\circ]$	$\lambda[\text{nm}]$	$x$	$y$	$Y$
-20	535	0,27	0,47	3,8
-10	515	0,24	0,44	4,9
0	508	0,22	0,43	6,6
10	495	0,19	0,37	9,4
20	488	0,17	0,29	13,7
30	488	0,17	0,20	21,2

Tab. 4

$\beta[^\circ]$	$\lambda[\text{nm}]$	$x$	$y$	$Y$
-20	597	0,45	0,35	32,3
-10	600	0,44	0,34	33,2
0	600	0,42	0,34	35,2
10	605	0,40	0,33	38,4
20	493*	0,36	0,31	43,1
30	553*	0,30	0,26	52,9

## Vergleichsversuch

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß statt des roten Pigments 1 Gew.-% eines gelben Pigments (Handelsname "Sicoplast gelb", BASF AG, Verk.-Nr. 4121,  $x = 0,52$ ;  $y = 0,46$ ) eingesetzt wurde.

Tab. 5 zeigt die Werte für den so pigmentierten Flüssigkristall (Schichtdicke ca.  $10^{-5}$  m auf weißem Papier).

Nummer:  
Int. Cl. 4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

37.32.115  
C 09 K 19/36  
24. September 1987  
6. April 1989

3732115

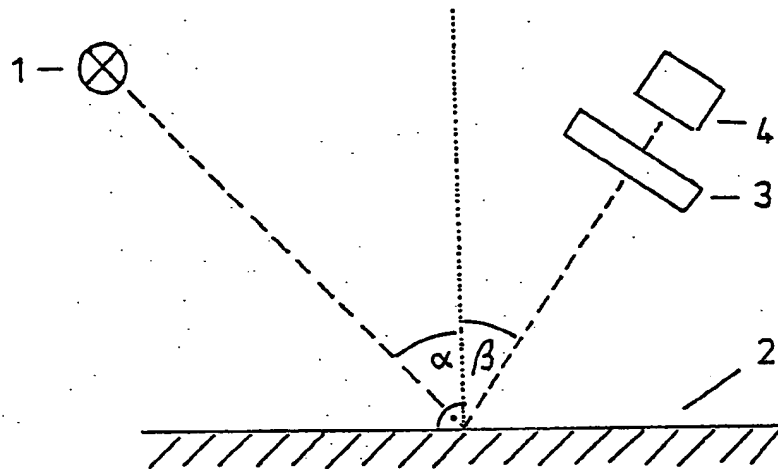


Fig.1

3732115

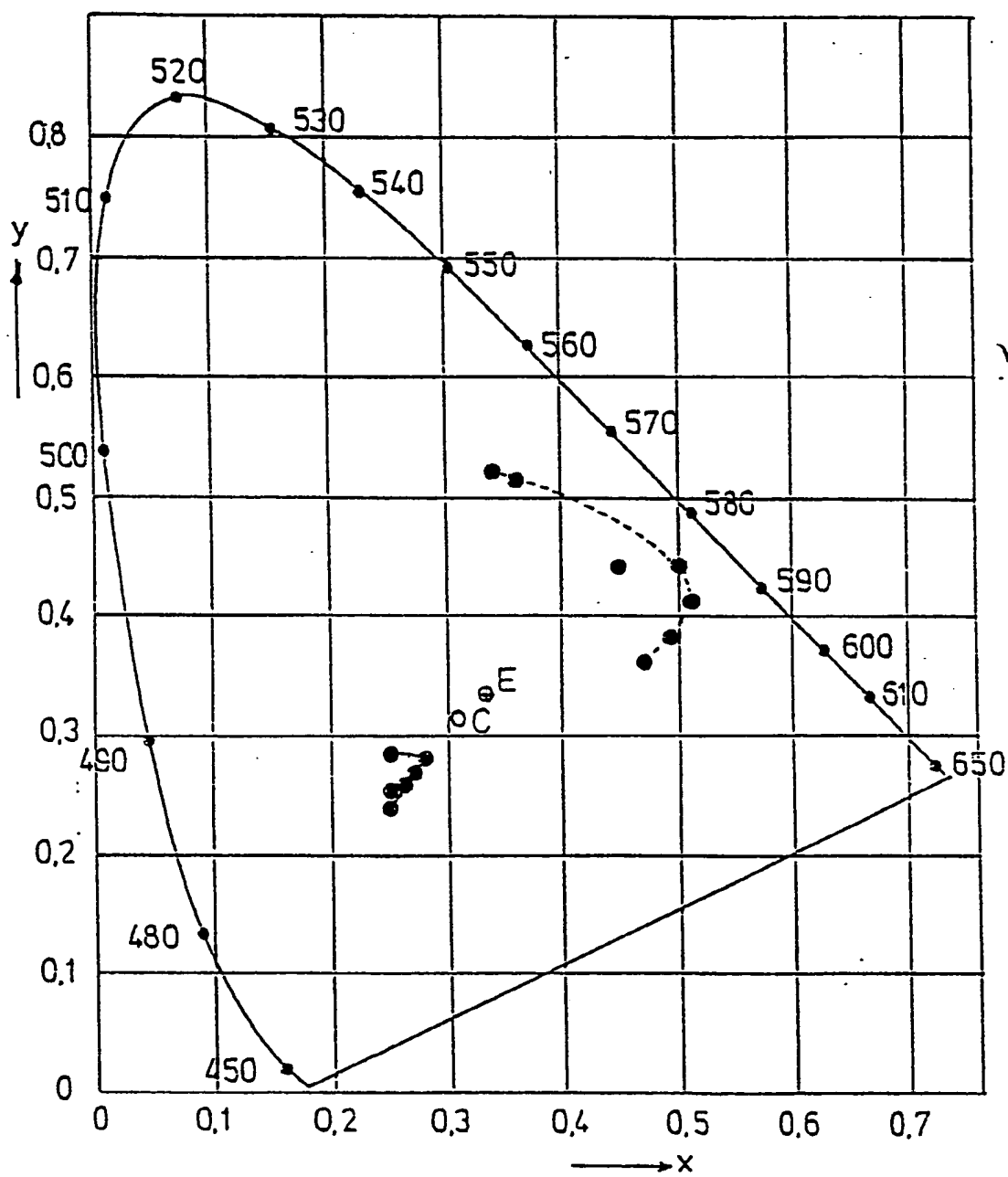


Fig.2

3732115

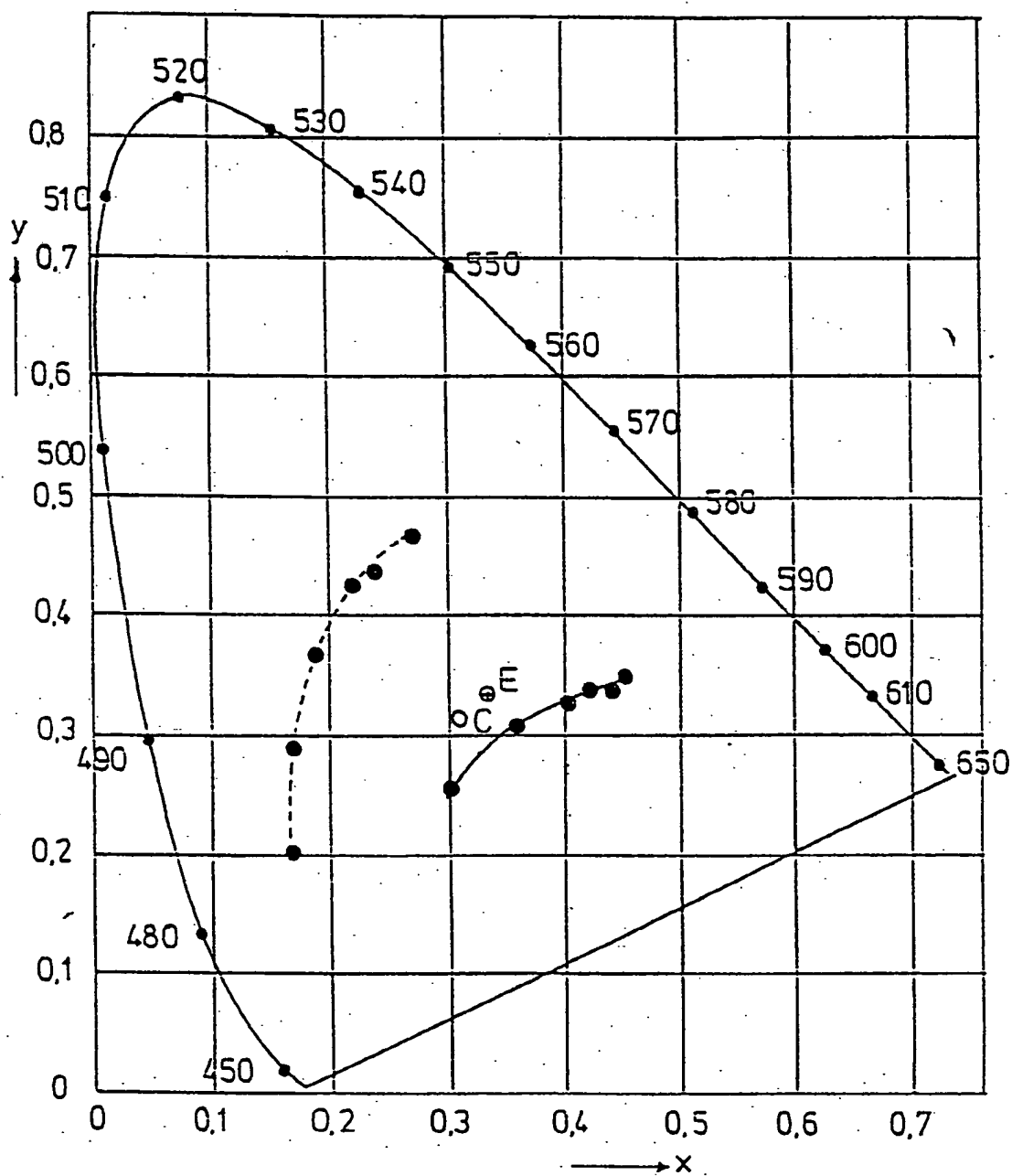


Fig.3



3732115

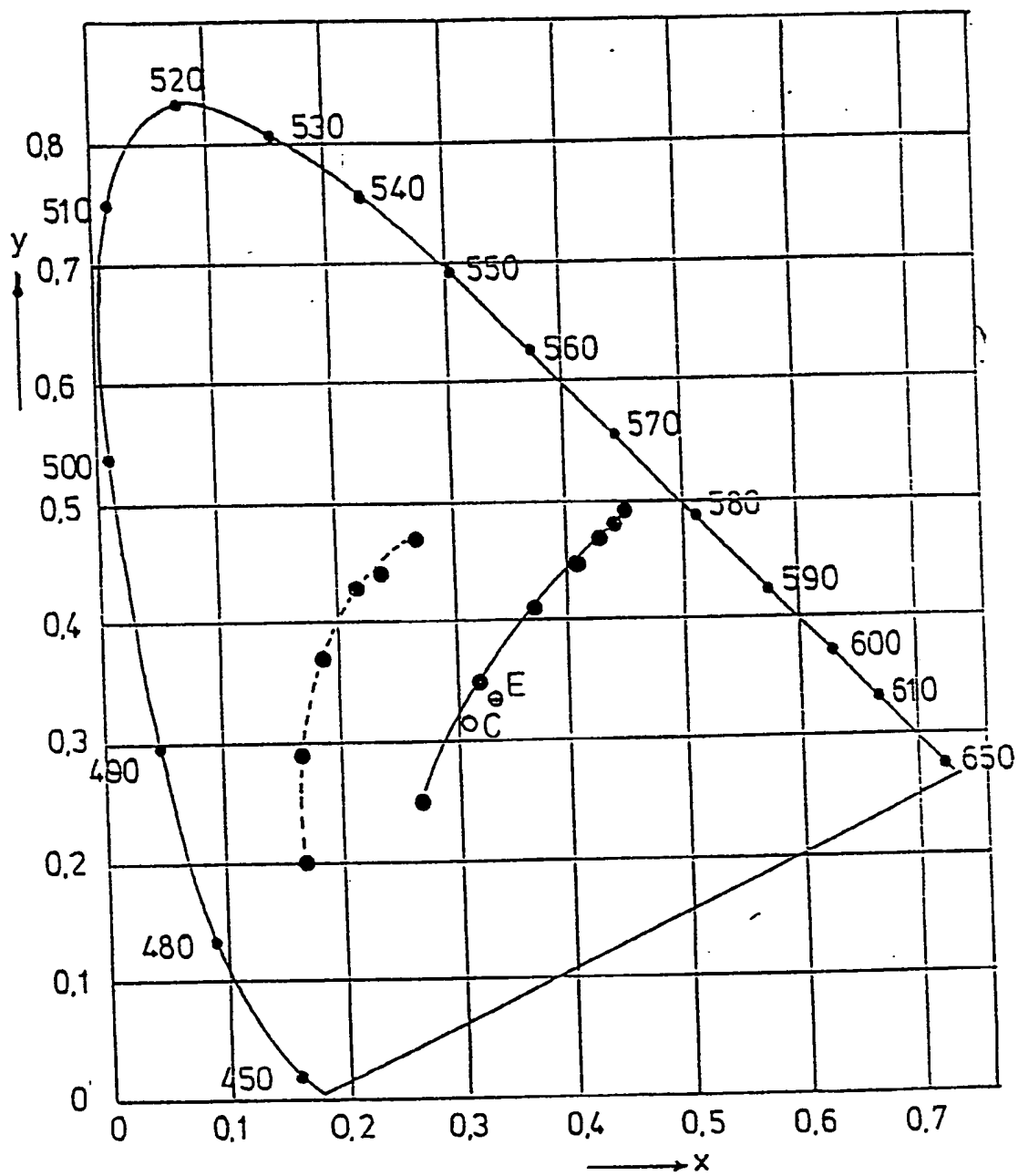


Fig. 4